

⑱ 公開特許公報 (A)

昭61-118458

⑲ Int. Cl. 1

C 08 L 71/00
B 29 C 45/00
C 08 L 81/06

識別記号

厅内整理番号

8319-4J
7179-4F
2102-4J⑳ 公開 昭和61年(1986)6月5日
※審査請求 未請求 発明の数 1 (全24頁)

㉑ 発明の名称

ポリ(アリールエーテルケトン)とポリ(アリールエーテルスルホン)とのブレンドから成形した物品

㉒ 特願 昭60-212785

㉓ 出願 昭60(1985)9月27日

優先権主張

㉔ 1984年9月28日㉕ 米国(US)⑩655584

㉖ 発明者

ロイド、マーロン、ロブソン アメリカ合衆国、ニュージャージー州、08889、ホワイト・ステーション、ボックス 244、アール・ディ・ナンバー1

㉖ 発明者

ジエームス、エルマー・ハリス アメリカ合衆国、ニュージャージー州、08854、ピスカタ

㉗ 出願人

ユニオン、カーバイド、コーポレーション アメリカ合衆国、コネチカット州 06817 ダンバリー、オールド・リッジバリー・ロード(番地なし)

㉘ 代理人

弁理士 高木 六郎 外1名

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

ポリ(アリールエーテルケトン)とポリ(アリールエーテルスルホン)とのブレンドから成形した物品

2. 特許請求の範囲

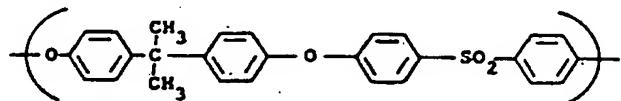
1. ポリ(アリールエーテルケトン)とポリ(アリールエーテルスルホン)とのブレンドから成形したことを特徴とする物品。

2. ポリ(アリールエーテルスルホン)が下記式:

-O-E-O-E'-

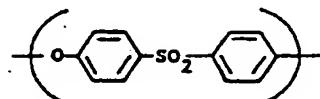
(式中、Eは二価フェノールの残基であり、そしてE'は原子価結合に対するオルト位及びパラ位の少なくとも1個所に不活性電子求引性基を有するベンゼノイド化合物の残基であり、前記残基の両方が芳香族炭素原子を介してエーテル酸素に原子価結合している)のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第1項記載の物品。

3. ポリ(アリールエーテルスルホン)が式:



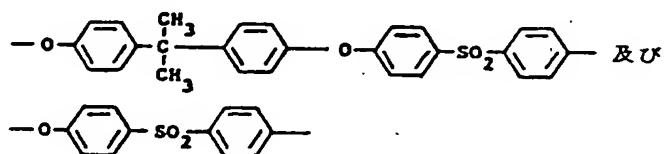
のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第2項の物品。

4. ポリ(アリールエーテルスルホン)が式:



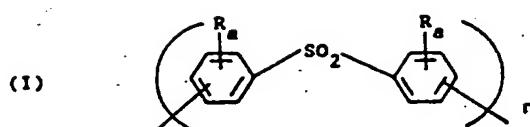
のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第2項記載の物品。

5. ポリ(アリールエーテルスルホン)が下記式:



の単位を有するものである特許請求の範囲第2項記載の物品。

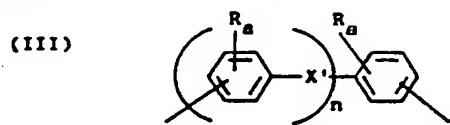
6. ポリ(アリールエーテルスルホン)が下記式：



及び



及び／又は

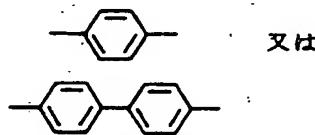


(式中、R1は独立的に水素、C1～C6アルキル又はC4～C8シクロアルキルであり、X'は独立的に



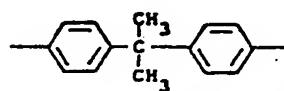
(式中R1及びR2は独立的に水素又はC1～C6アルキルである)又は

て単位(II)が式：



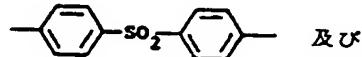
を有するものである特許請求の範囲第6項記載の物品。

9. ポリ(アリールエーテルスルホン)において、単位(III)が式：

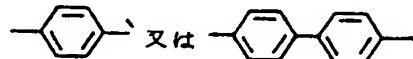


を有するものである特許請求の範囲第6項記載の物品。

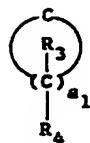
10. ポリ(アリールエーテルスルホン)が式：



及び

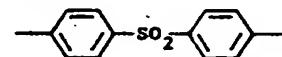


のくり返し単位を有し、前記単位が互に、又は-O-結合により結合しているものである特許請



(式中、R3及びR4は独立的に水素又はC1～C6アルキルであり、そしてa1は3～8の整数である)、-S-、-O-、又は-H-であり、aは0～4の整数であり、そしてnは独立的に1～3の整数である]の単位を有し、この場合単位(I)対単位(III)又は単位(I)対単位(III)又は単位(I)対単位(II)と(III)との和の各比が1よりも大きく、しかも各単位は-O-により互に結合しているものである特許請求の範囲第1項記載の物品。

7. ポリ(アリールエーテルスルホン)において、単位(I)が式：

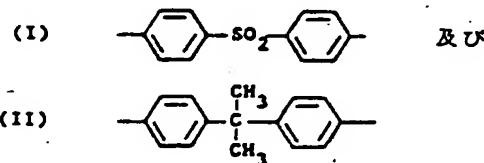


を有するものである特許請求の範囲第6項記載の物品。

8. ポリ(アリールエーテルスルホン)において

求の範囲第6項記載の物品。

11. ポリ(アリールエーテルスルホン)が、式：



のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第6項記載の物品。

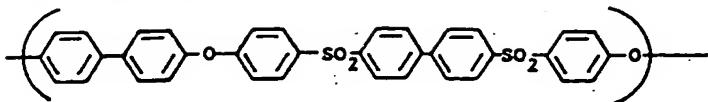
12. ポリ(アリールエーテルスルホン)が、くり返し単位：



(式中、R1及びR2は-O-、-SO2-、C、Sであり、ただしR1及びR2の少なくとも1個は-SO2-であり、しかもnが0の場合はR1はSO2であることを条件とし、Arは炭素原子6～24個のアリーレン基であつて、好ましくはフェニレン又はビフェニレンであり、そしてa及びnは0～4である)を有するものである特許請求の範囲第1項記載の成

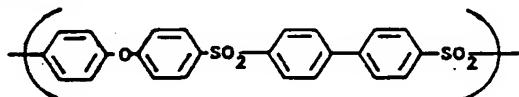
形物品。

13. ポリ(アリールエーテルスルホン)が、下記くり返し単位：



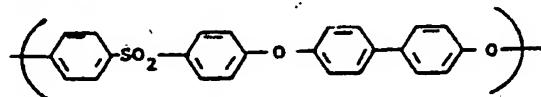
を有するものである特許請求の範囲第1項記載の成形物品。

14. ポリ(アリールエーテルスルホン)が、下記くり返し単位：



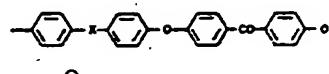
を有するものである特許請求の範囲第1項記載の成形物品。

15. ポリ(アリールエーテルスルホン)が、下記くり返し単位：



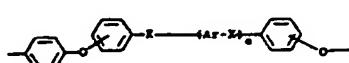
(式中、aは1～4の整数であり、そしてb、c、及びdは0～1である)のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第1項記載の成形物品。

16. ポリ(アリールエーテルケトン)が、下記式：



(式中Xは独立的にO、C又は直接結合である)のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第1項記載の成形物品。

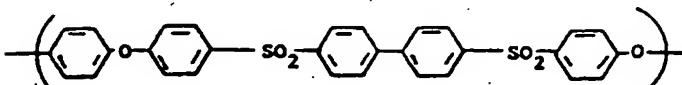
17. ポリ(アリールエーテルケトン)が、下記式：



(式中、Arはフェニレン、ビフェニレン又はナフチレンから選択する二価芳香族基であり、Xは独立的にO、C又は直接結合であり、そしてeは0又は1である)を有するものである特許請求の範囲

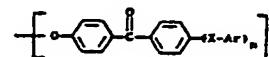
を有するものである特許請求の範囲第1項記載の成形物品。

18. ポリ(アリールエーテルスルホン)が、下記くり返し単位：



を有するものである特許請求の範囲第1項記載の成形物品。

19. ポリ(アリールエーテルケトン)が、下記式：

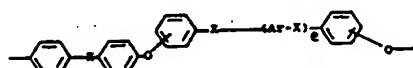


(式中、Arは独立的に、フェニレン、ビフェニレン又はナフチレンから選択する二価芳香族基であり、Xは独立的にO、C又は直接結合であり、そしてeは0～3の整数である)のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第1項記載の成形物品。

20. ポリ(アリールエーテルケトン)が、下記式：

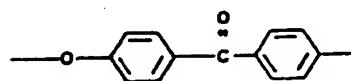
第1項記載の成形物品。

21. ポリ(アリールエーテルケトン)が下記式：



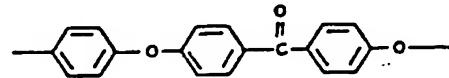
(式中、Arはフェニレン、ビフェニレン又はナフチレンから選択する二価芳香族基であり、Xは独立的にO、C又は直接結合であり、そしてeは0又は1である)のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第1項記載の成形物品。

22. ポリ(アリールエーテルケトン)が式：



のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第1項記載の成形物品。

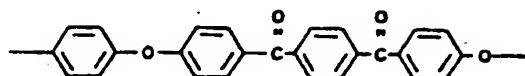
23. ポリ(アリールエーテルケトン)が式：



のくり返し単位を有するものである特許請求の範

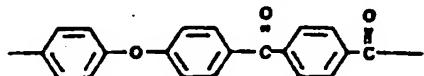
図第1項記載の成形物品。

24. ポリ(アリールエーテルケトン)が式:



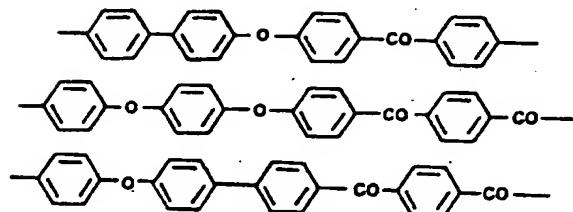
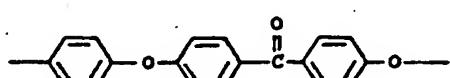
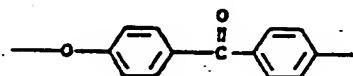
のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第1項記載の成形物品。

25. ポリ(アリールエーテルケトン)が式:

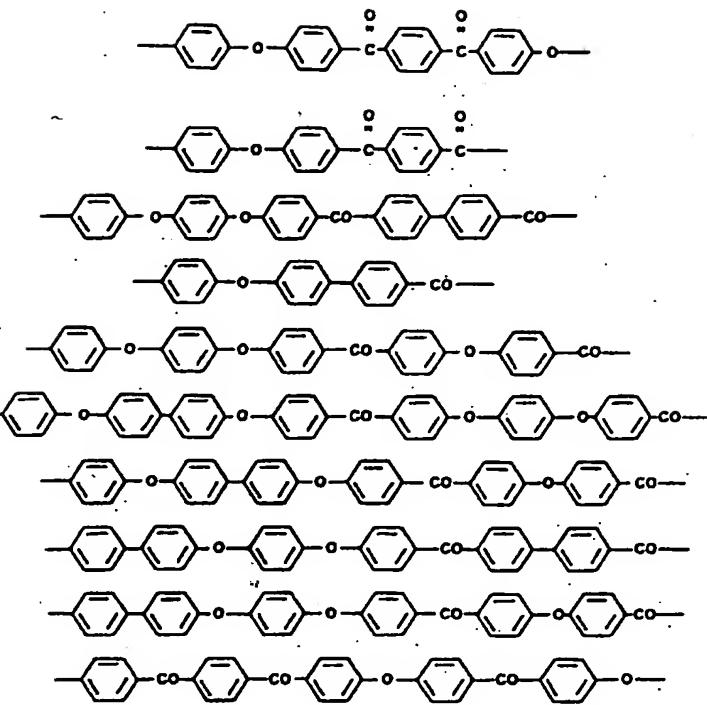
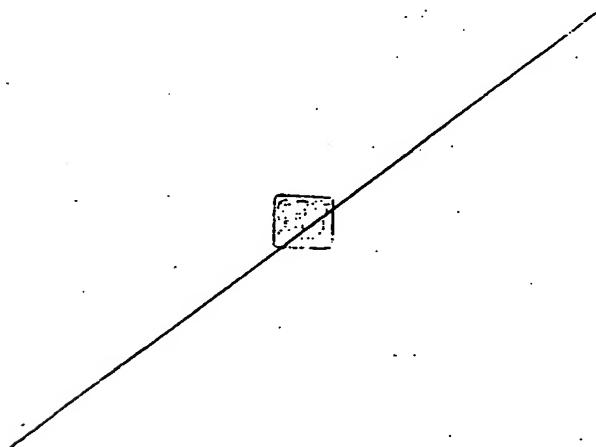


のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第1項記載の成形物品。

26. ポリ(アリールエーテルケトン)が下記:



の1種又はそれ以上から選択するくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第1項記載の成形物品。



3.発明の詳細な説明

発明の背景

本発明はポリ(アリールエーテルケトン)とポリ(アリールエーテルスルホン)とのブレンド(混合物)から成形される物品に関する。

ポリ(アリールエーテルケトン)は結晶性重合体である。それらポリ(アリールエーテルケトン)は耐溶剤性、すぐれた耐摩耗性及びすぐれた耐塩堿応力き裂性を包含する多くの性質上の利点を示す。しかしながら、成形面、輸送、又は容積を反復試験する場合に結晶化により特定の性質の欠陥が生ずる。或る条件(例えば射出成形)下においては結晶性重合体は高度の狂いを生ずる。これは少なくとも部分的には結晶性重合体の高度の収縮(無定形重合体と比較して)及び不均一収縮の問題に起因する。この問題は、結晶性ポリ(アリールエーテルケトン)をそのガラス転移温度以上においてアニールした時に解決される。収縮及び狂いを最小化することが高度に望ましい用途としては電気接続器具、ペアリング、スリーブ、高許容

度 (high tolerance) の用途、長い射出成形部品が包含される。

ポリ(アリールエーテルケトン)に対する狂い及び収縮の問題を減少させる高分子添加剤の必要条件は下記の特性である：

(1) ポリ(アリールエーテルケトン)の結晶触点よりも最小限40℃高いポリ(アリールエーテルケトン)の加工温度における熱安定性が必要である。このことは380℃において、及び射出成形条件に対して更に高く、420℃以上において安定でなければならぬ高分子添加剤を要求しているのである。この必要条件により、殆んどすべての部類の重合体が除外される。

(2) もう一つの重要な必要条件は成形サイクル中にポリ(アリールエーテルケトン)の結晶化度を保持できるように相分離が生ずることである。

(3) 重合体添加剤はそれもまた収縮及び狂いの問題を増加することがないよう無定形であるべきである。

(4) 重合体添加剤は熱可塑性であつて、しかも

ポリ(アリールエーテルケトン)と等しいか、又はそれよりも低い融解粘度を示すべきである。

(5) 重合体添加剤は少なくとも追加の強度及び強靭性を達成するように、ポリ(アリールエーテルケトン)と機械的融和性を示すべきである。

(6) 重合体添加剤は混合により、ポリ(アリールエーテルケトン)単独よりも150℃以上から少なくとも175℃まで高いモジュラスを達成することができるよう $T_g > 175^\circ\text{C}$ を有すべきである。

入手可能な多くの部類の重合体のうちで、上記条件のすべてを満たす部類のものが最も多く、かつ強特である。

ポリ(アリールエーテルケトン)とポリ(アリールエーテルスルホン)との混合物は特許文献に簡単に示唆されている。英國特許第1,446,962号明細書(第3頁、第28~32行)は

「芳香族ポリエーテルケトンは例えばポリエスチル、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリスルホン及びポリ(ビニルクロリド)のよう

リ(アリールケトン)の混合物が記載されている。これらの物質は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ(ビニルクロリド)、ポリ(ビニリデンクロリド)、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、ポリビニルフルオロド、ポリビニリデンフルオロド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリエスチル、ポリアミド及びポリイミドを包含する種々の重合体に対する紫外線安定剤として記載されている。これらのポリ(アリールエーテルケトン)は一般的に無定形であり、しかも主鎖ケトンに対するオルト位に芳香族ヒドロキシルを必要とする。本発明のポリ(アリールケトン)は結晶性であり、オルトヒドロキシルを有さず、しかもポリ(アリールエーテルケトン)の触点は上記に引用した重合体の大部分の分解温度よりも高いので多くの上記重合体と混合することができない。

米国特許第4,435,350号明細書には熱可塑性ポリエーテルエーテルケトン膜の延伸方法が記載されている。該特許明細書はポリエーテルエーテ

他の熱可塑性物質と混合することができる。該組成物は更に、例えばエラストマー材料及びポリテトラフルオロエチレンのような粒子と混合することができる。」と述べている。この開示はポリ(アリールエーテルケトン)とポリ(アリールエーテルスルホン)との混合物について概略的に記載している。しかしながら、上記に引用した記述は多分に不正確である。300℃以上の温度においてポリ(ビニルクロリド)を混合すれば直ちに分解して大量の塩酸と共に他の有害な副生物を生成する。ポリオレフィン、ポリエスチル(例えばポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(ブチレンテレフタレート)及びポリアミド(例えばナイロン6、ナイロン6,6、ナイロン11、及びナイロン12)もまた300℃以上の加工温度において激しく分解し、したがつてポリ(アリールエーテルケトン)と無用の化合物を生成する。

米国特許第3,324,199号明細書にオルトヒドロキシ基(ケトン基に関して)を有する特定のポ

ルケトンは、押出加工におけるポリエーテルエーテルケトンの流動性を改良する目的のためにポリアリーレンポリエーテルポリスルホンのような他の樹脂と混合することができる旨を述べている。この特許明細書の実施例においてポリエーテルエーテルケトンの膜への押出が記載されている。この特許明細書は単独の、又は別の樹脂と混合したポリエーテルエーテルケトンが成形物品に形成できることを開示又は示唆していない。

この収縮及び狂いの問題を減少させるために見出された一つの方法は結晶性ポリ(アリールエーテルケトン)に高ガラス転移温度(T_g)の無定形ポリ(アリールエーテルスルホン)を添加することである。

発明

本発明はポリ(アリールエーテルケトン)とポリ(アリールスルホン)との混合物から成形される物品に関する。

本発明の混合物においてポリ(アリールエーテルケトン)は約5ないし約95重量%，好ましく

れる。これらの方針についての詳細がジェイムス・エル・スローン (James L.Throne) 著、「プラスチックス プロセス エンジニアリング (Plastics Process Engineering)」、米国、ニューヨーク市、マーセル デッカー (Marcel Dekker) 社発行 (1979年)、(ISBN:0-8247-67004) 及びロナルド・ディー・ベック (Ronald D.Beck) 著、「プラスチック プロダクト デザイン (Plastic Product Design)」米国、ニューヨーク市、バン・ノストランド・レイインホールド (Van Nostrand Reinhold) 社発行、1980年、(ISBN 0-442-20632-1) に記載されている。

特に興味のある物品は狂いの問題が最も普通となつていて、大きいか、もしくは長い物品、あるいは寸法公差が臨界的である部品である。代表的な成形部品にはコネクター、トレー、ハウジング、ギア、光学鏡、スリーブ、ペアリング、及びプリント配線板が含まれる。

は約20ないし約75重量%の量において使用し、一方ポリ(アリールエーテルスルホン)は約95ないし約5重量%，好ましくは約35ないし約80重量%の量において使用する。

成形物品

本明細書に記載の材料の好ましい成形方法は射出成形である。射出成形は材料をバレル中において加熱し、次いでラム又はスクリューの前進運動によつて該材料を型のキャビティ内に注入することを包含する。射出成形についての詳細がイルビン・アイ・ルビン (Irvin I.Rubin) 著、「インジェクション モールディング セオリー アンド プラクチス (Injection Molding and Practice)」米国、ニューヨーク市、ウイリー・インターナショナル (Wiley-Interscience) 社発行、1972年、に記載されている。本発明の材料を使用することにより収縮及び狂いが、ポリ(アリールエーテルスルホン)を含有しないポリ(アリールエーテルケトン)と比較して減少される。他の成形方法には圧縮成形及びトランスクロー成形が包含さ

ポリ(アリールエーテルスルホン)

ポリ(アリールエーテルスルホン)は、下記式：



(ここに、Eは2価フェノールの残基であり、そしてE'は、原子価結合に対してオルト及びパラ位置の少なくとも一方に不活性な電子求引基を有するベンゼノイド化合物の残基である：

これらの残基の両者は芳香族炭素原子を介してエーテルの酸素に原子価結合している)

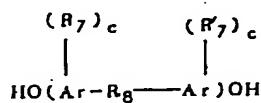
の反復単位を有する熱可塑性重合体である。このような芳香族ポリエーテルには、例えば、米国特許第3,264,536号及び第4,175,175号明細書に記載された種類のポリアリーレンポリエステル樹脂が含まれる。これらの2価フェノールは、例えばジヒドロキシジフェニルアルカンのような弱酸性の2核フェノール又はそれらの核ハロゲン化誘導体であることが好ましく、例えば、2,2-ビス(4-ヒドロキ

シフエニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-フェニルエタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、又は各芳香環上に1個又は2個の塩素を含む上記化合物の塩素化誘導体がある。適当に「ビスフェノール」と呼ばれているその他の物質も極めて価値があり、そして好ましいものである。これらの物質は、例えば、エーテルの酸素(-O-)、カルボニル(-C=O)、

スルホン (—S—)、又は炭化水素残基であつて、

その 2 個のフェノール核が残基の同一か又は異なる炭素原子に結合したもののような、対称又は非対称の結合基を有するピスフェノールである。

このような2核フェノールは下記の構造を有するところが特徴である：



ビス(ヒドロキシフェニル)アルカン、例えば、
2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニルプロ
ピオン)

2,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、
 ピス(2-ヒドロキシフェニル)メタン、
 ピス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、
 ピス(4-ヒドロキシ-2,6-ジメチル-
 3-メトキシフェニル)メタン、

1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、

1,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン。

1,1-ビス(4-ヒドロキシ-2-クロロ
フェニル)エタン、
1,1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ

フエニル)プロパン、
1,3-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ

フエニル)プロパン、

シフエニル)プロパン、

ここに、Arは芳香族基、好ましくはフェニレン基であり、R₇及びR'₇は同一か又は異なる不活性な置換基、例えば、1乃至4炭素原子を有するアルキル基、アリール、ハロゲン原子、即ち、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素、もしくは1乃至4炭素原子を有するアルコキシル基であり、cは独立的に0乃至4の値を有する整数であり、そしてR₈はジヒドロキシル-ジフェニルにおけるような芳香族炭素間の結合を表わすか、又は2価の基であつて、例えば、

U
II
-C- , -O- , -S- , -SO- , -S-S- ,
-SO₂- のような基; 及び 2 倍の炭化水素基、
例えば、アルキレン、アルキリデン、シクロアルキレン、シクロアルキリデン、又はハロゲン、
アルキル、アリール等で置換したアルキレン、
アルキリデン及び脂環式基、並びに芳香族基及
び両 Ar 基に組合した環を含む)。

特定の2価の多核フェノールには特に下記のものが含まれる：

2,2-ビス(3-インプロピル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン。

2,2-ビス(2-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン。

2,2-ビス(4-ヒドロキシナフチル)プロパン、

2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペ
ンタン、

3,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、

2.2-ビス(4-ヒドロキシフエニル)ヘ
プタン、

ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニル
メタン、

2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-
1-フェニルプロパン

2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-
1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン等；

(ヒドロキシフェニル)スルホン、例えば、
ピス(4-ヒドロキシフェニルスルホン)

2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、
5-クロロ-4,4'-ジヒドロキシフェニルスルホン等；

ジ(ヒドロキシフェニル)エーテル、例えば、
ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、
4,3'-, 4,2'-, 2,2'-, 2,3-ヒドロキシフェニルエーテル、
4,4'-ジヒドロキシ-2,6-ジメチルジフェニルエーテル、
ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロチルフェニル)エーテル、
ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)エーテル、
ビス(4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル)エーテル、
ビス(4-ヒドロキシ-3-ブロモフェニル)エーテル、
ビス(4-ヒドロキシナフチル)エーテル、

ある限り、ハロゲン又はニトロ基が同一のベンゼノイド環に結合した単核型であるか、又はこれらが異なるベンゼノイド環に結合した多核型であるかのいずれでもよい。フッ素及び塩素で置換したベンゼノイド反応剤が好ましいが、フッ素化合物では反応性が速く、そして塩素化合物ではその低活性のためである。フッ素置換したベンゼノイド化合物は、特に重合反応系に微量の水が存在する場合に最も好ましい。しかし、この水分は約1%以下、好ましくは0.5%以下に保つて最良の結果を得るべきである。

これらの化合物における活性化基として、電子求引基を用いることができる。この基は当然ながら反応条件下では不活性でなければならないが、その構造については制限はない。4,4'-ジクロロジフェニルスルホン及び4,4'-ジフルオロジフェニルスルホンにおけるように、2個のハロゲン又はニトロが置換したベンゼノイド核を結合させるスルホン基($-\text{S}(\text{O})_2-$)のような強力な活性化基が好

ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロナフチル)エーテル、及び
4,4'-ジヒドロキシ-3,6-ジメトキシジフェニルエーテル。

「2価フェノールの残基」であると定義した、本発明で用いるビとは、当然ながら2個の芳香族ヒドロキシル基を除いた後の2価フェノールの残基を指す。従つて、これらのポリアリーレンポリエーテルは2価フェノールの残基及び、芳香族エーテルの酸素を介して結合したベンゼノイドの残基の反復単位を含むことは極めて明らかである。

任意のジハロベンゼノイド又はジニトロベンゼノイド化合物又はこれらの混合物を本発明で用いることができるが、この化合物又は化合物類はベンゼン環に結合した2個のハロゲン又はニトロ基を有しており、これらのハロゲン又はニトロ基に対してオルト及びパラ位置の少なくとも一方に電子求引基を有する。このジハロベンゼノイド又はジニトロベンゼノイド化合物は、ベンゼノイド核のオルト又はパラ位置に活性化する電子求引基が

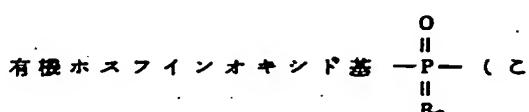
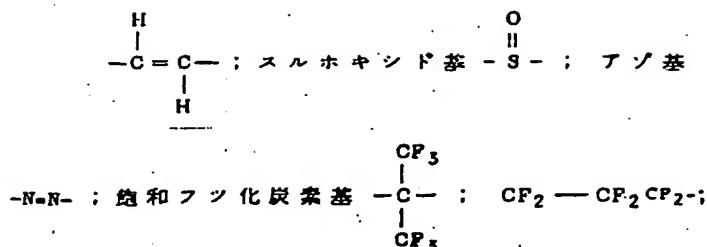
ましいが、後述するその他の強力な電子求引基も同様にして使用できる。

電子求引基が強力であるほど反応が速くなり、従つてそのような基が好ましい。さらに、環が同一ベンゼノイド核にハロゲン又はニトロ基のようを電子供与基を含まないことが好ましいが、核又は化合物の残基にその他の基が存在することは許容される。

この活性化基は基本的には下記の種類のうちのいずれかである：

(a) 同一環上の1個又は2個以上のハロゲン又はニトロ基を活性化する1価の基、例えば、その他のニトロ又はハロ基、フェニルスルホン、もしくはアルキルスルホン、シアノ、トリフルオロメチル、ニトロソ、及びピリジンにおける複素環の窒素；

(b) 2個の異なる環上におけるハロゲンの置換を活性化し得る2価の基、例えば、スルホン基 $-\text{S}(\text{O})_2-$ ；カルボニル基 $-\text{C}(=\text{O})-$ ；ピニレン基



所望により、2種又はそれ以上のジハロベンゼノイド又はジニトロベンゼノイド化合物の混合物を用いて重合体を製造してもよい。従つて、重合体構造におけるベンゼノイド化合物の E' 残基は同一か又は異なつてもよい。

また、「ベンゼノイド化合物の残基」であると定義した、本発明で用いる E' とは、ベンゼノイド化合物と反応させる。

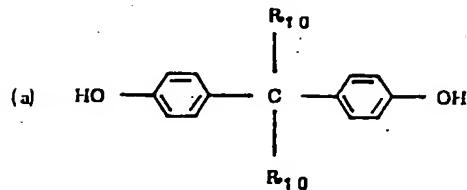
そのほか、ポリエーテルは例えば米国特許第4,176,222号明細書に記載の手順によつて製造することもできる。該手順においては少なくとも1種のピスフェノールと少なくともジハロベンゼノイドの実質的に当モルの混合物を、炭酸ナトリウム又は重炭酸ナトリウムと、ナトリウムの原子番号よりも高い原子番号を有する第二のアルカリ金属の炭酸塩又は重炭酸塩との混合物と共に約100ないし約400℃の温度に加熱する。

更にポリエーテルはカナダ特許第847,963号に記載の手順によつて製造することもできる。この場合ピスフェノール及びジハロベンゼノイド化合物を炭酸カリウムの存在下にジフェニルスルホンのような高沸点溶媒を使用して加熱する。

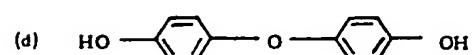
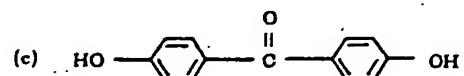
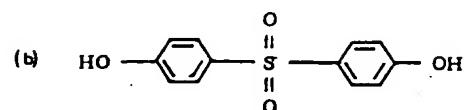
本発明の好ましいポリアリーレンポリエーテルは下記4種のタイプの2価多核フェノールを、それらの不活性置換基により置換した誘導体を含めて使用して製造したものである。

ド核上のハロゲン又はニトロ基を除いた後の、この化合物における芳香族又はベンゼノイド残基を指すことも明らかである。本発明のポリアリーレンポリエーテルは、業界において周知の方法によつて、例えば、2価フェノールのアルカリ金属複塩とジハロベンゼノイド化合物とを、特定の液状有機スルホキシド又はスルホン溶媒の存在下に、実質的に無水の条件のもとで実質的に等モル1段反応させることにより製造する。この反応には触媒は不要である。

また、2価フェノールをまずその場で最初の反応溶媒中において、アルカリ金属、アルカリ金属水和物、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アルコキシド又はアルカリ金属アルキル化合物を用いて、この反応のアルカリ金属塩に変換する2段法で重合体を製造してもよい。好ましくはアルカリ金属水酸化物を用いる。存在又は生成する水を除去した後、実質的に無水条件を確保するために、2価フェノールのジアルカリ金属塩を混合し、そしてほぼ化学量論量のジハロベンゼノイド又はジ



(式中、 R_{10} 基は同一でも異なつてもよく、独立的に水素、低級アルキル、アリール及びそれらのハロゲン置換した基である)；

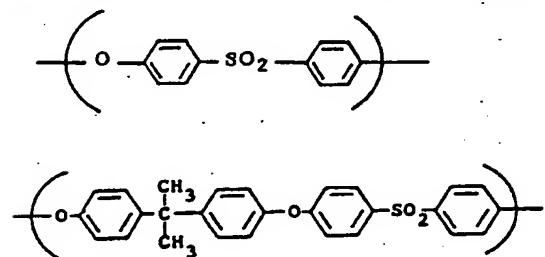


及びそれらの置換誘導体。

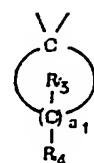
本発明においては2種又はそれ以上の異種の2価フェノールの混合物を使用して上記と同一の目的を達成することも意図される。すなわち、重合体構造の上記一E一残基については実際上は同一又は異なる芳香族残基であることができる。

ポリ(アリールエーテル)は個々のポリエーテルに関係する適当な温度における適当な溶媒中例えば25℃におけるメチレンクロリド中において測定して約0.35ないし約1.5の換算粘度を有する。

好ましいポリ(アリールエーテル)は式:

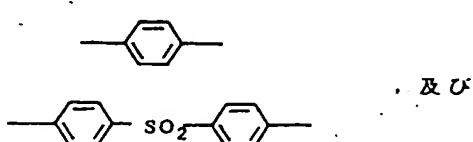


のくり返し単位を有する。

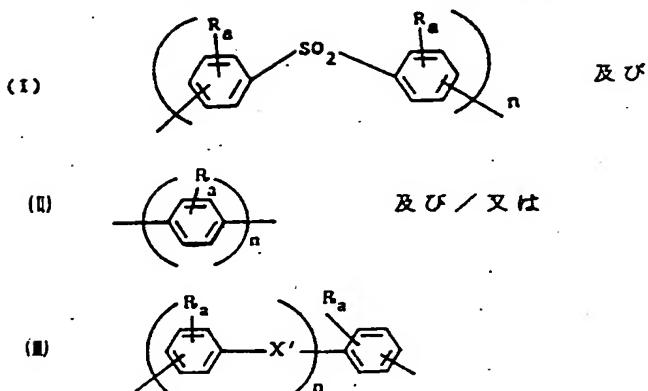


(式中、R₃及びR₄は独立的に水素又はC₁～C₈アルキルであり、n₁は3～8の整数である)、-S-、-O-、又は-H-であり、nは0～4の整数であり、nは独立的に1～3の整数であり、しかもこの場合、単位(I)対単位(II)及び/又は(III)の和の比は1よりも大きい。これらの単位は-O-結合により互いに結合する。

本発明の好ましい重合体は式:

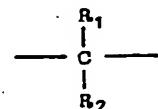


本発明のポリ(アリールスルホン)は式:



の単位を有する熱可塑性重合体である。

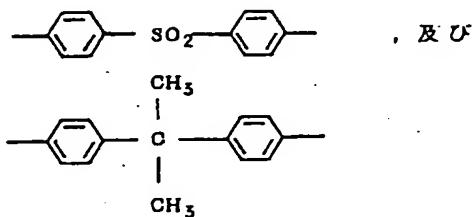
ここに上記各式中、Rは独立的に水素、C₁～C₆アルキル、又はC₄～C₈シクロアルキルであり、X'は独立的に



(式中、R₁及びR₂は独立的に水素、又はC₁～C₉アルキルである)又は、

の単位を有する。

本発明のもう一つの好ましいポリアリールエーテルスルホンは式:



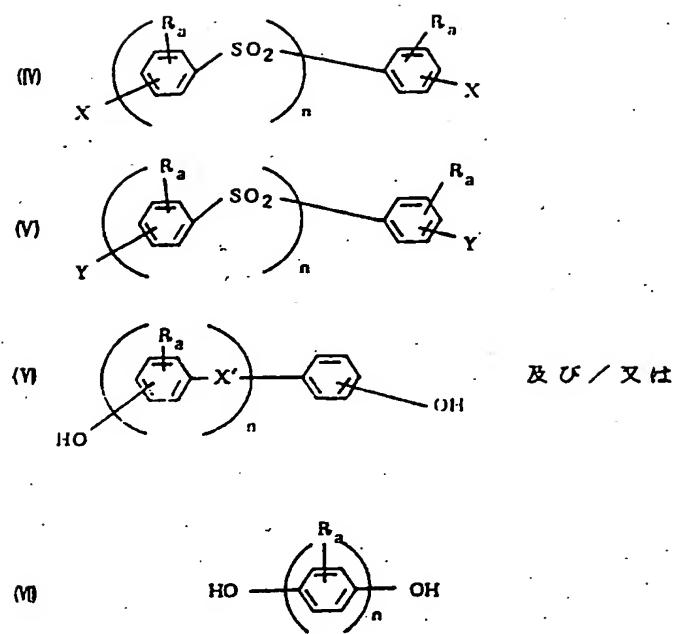
の単位を有する。

これらの単位は-O-結合により互いに結合する。

ポリアリールエーテルスルホンは不規則構造でもよく、あるいは規則構造を有することができる。

本発明のポリアリールエーテルスルホンは25℃におけるN-メチルピロリドン又はその他の溶剤中において測定して約0.4ないし約2.5以上の換算粘度を有する。

本発明のポリアリールエーテルスルホンは下記式:



(式中、R、a、X' 及びnはさきに定義したとおりであり、X及びYは独立的にCl、Br、F、NO₂又はOHから選択され、しかもYの少なくとも50%はOHである)により表わされる単量体を

エノール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン、及び4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン又は4-クロロ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホンが含まれる。

本発明の重合体は実質的に当モル量のヒドロキシ含有化合物(上記式(IV)～(VII)において示されるもの)ならびにハロ及び/又はニトロ含有化合物(上記式(IV)及び(V)において示されるもの)と水酸基1モル当たり約0.5ないし約1.0モルのアルカリ金属炭酸塩とを、水と共に沸混合物を形成して重合中に反応媒体を実質的に無水状態に維持する溶媒を包含する溶媒混合物中において接触させることにより製造する。

反応混合物の温度を約120～約180℃に約1～約5時間保ち、次いで約200～約250℃、好ましくは約210～約230℃に約1～10時間保つ。

反応は大気圧における不活性雰囲気下、例えば窒素雰囲気下に行うけれど更に高い、又は更に低

反応させることにより製造する。

該ポリアリールエーテルスルホンを生成するため使用するOH基対Cl、Br、F及び/又はNO₂基の濃度比は約0.9ないし約1.1、好ましくは約0.98ないし約1.02である。

式(IV)、(V)、(VI)及び(VII)により示される単量体には下記:

2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン
ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン
4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン
4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル
4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン
2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン
4,4'-ジクロロジフェニルスルホン
4,4'-ジニトロジフェニルスルホン
4-クロロ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン
4,4'-ビフエノール
ヒドロキノンなど

が含まれる。

好ましい単量体にはヒドロキノン、4,4-ビフ

ルエノールを用いることができる。

次いでポリアリールエーテルスルホンを、凝析、溶媒蒸発などのような慣用の技術により回収する。

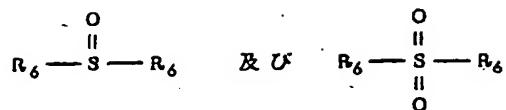
該溶媒混合物は水と共に沸混合物を形成する溶剤と極性非プロトン溶剤とより成る。水と共に沸混合物を形成する溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼン、などのような芳香族炭化水素が含まれる。

本発明において使用する極性非プロトン性溶媒はポリアリールエーテルスルホンの製造用として当業界に一般的に知られているもので式:

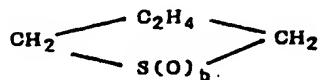


(式中、各R₅は脂肪族性二重結合を有しない、好ましくは炭素原子約8個以下を有する一価低級炭化水素基を表わすか、又は互に連結した場合に二価アルキレン基を表わし、bは1ないし2の整数である)を有するもののような硫黄含有溶剤を包含する。このように、これら溶剤のすべてにおいて全部の酸素及び2個の炭素が硫黄原子に結合

している。本発明において使用することを意図するものは式：



(式中、R₆基は独立的にメチル、エチル、プロピル、ブチルなどのような低級アルキル、フェニルのようなアリール基、及びトリル基のようなアルキルフェニル基である)を有するもの、ならびに上式においてR₆基がテトラヒドロチオフェンオキシド及びジオキシドにおける：



のような二価アルキレン架橋におけるように相互結合しているものである。特にこれら溶剤はジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジフエニルスルホン、ジエチルスルホキシド、ジエチルスルホン、ジイソプロピルスルホン、テトラヒドロ

とが必須要件である。

約1%までの水の量は許容することができ、かつフッ素化したジハロベンゼノイド化合物と共に使用する場合は或る程度有利ではあるけれど、実質的にこれ以上の水量は水とハロ及びノ又はニトロ化合物との反応によりフェノール種の生成が導かれ、しかも低分子量生成物のみが得られるので避けることが望ましい。したがつて、高重合を得るために系は実質的に無水状態であるべきであり、好ましくは反応中に0.5重量%以下の水分を含有すべきである。

所望の分子量に到達した後、メチルクロリド又はベンジルクロリドなどのような活性化した芳香族ハロゲン化物又は脂肪族ハロゲン化物により該重合体を処理することが好ましい。重合体のこのような処理により末端水酸基がエーテル基に転化され、これにより重合体が安定化する。

このように処理された重合体は良好な融解安定性及び酸化安定性を有する。

チオフエン-1,1-ジオキシド(通常テトラメチレンスルホン又はスルホランと呼ばれる)及びテドラヒドロチオフエン-1モノオキシドを包含する。

そのほか、空素含有溶剤を使用することもできる。これらにはジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド及びN-メチルピロリドンが含まれる。

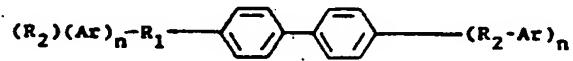
該共沸混合物形成溶媒及び極性非プロトン性溶媒は重量比約10:1ないし約1:1、好ましくは約7:1ないし約5:1において使用する。

反応に当つては、ヒドロキシ含有化合物をアルカリ金属炭酸塩と反応させることにより、その場でそれらのアルカリ塩に徐々に転化させる。該アルカリ金属炭酸塩は好ましくは炭酸カリウムである。炭酸カリウムと炭酸ナトリウムとのような炭酸塩の混合物もまた使用することができる。

水を共沸混合物形成溶媒と共に共沸混合物として反応塊から連続的に除去して重合反応中、実質的に乾燥状態を保つ。

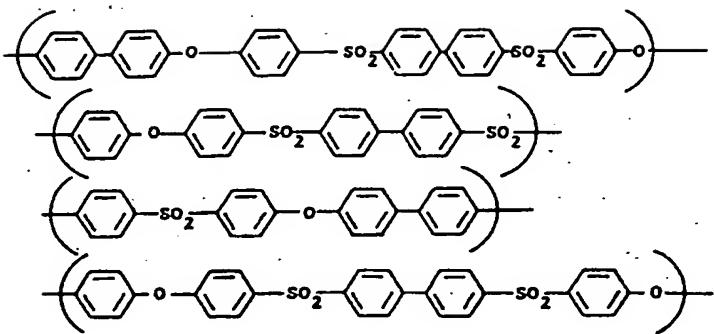
重縮合中、反応媒体と実質上無水状態に保つこ

本発明において使用するのに適するその他のポリ(アリールエーテルスルホン)は、その構造中に少なくとも1個のビフェニル単位を有する。これらのポリ(アリールスルホン)がJ. E. ハリス(Harris)らにより1984年9月28日に出願された米国特許出願通番第6,555,800号明細書に記載されている。好ましいビフェニル含有ポリ(アリールエーテルスルホン)はくり返し単位:



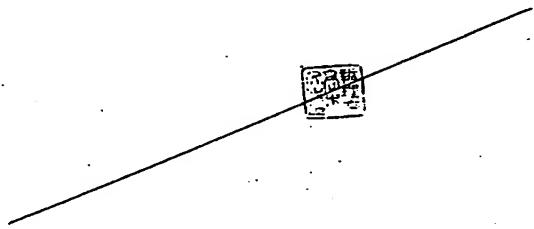
(式中 R_1 及び R_2 は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $C=O$ 、 S であり、ただし R_1 及び R_2 の少なくとも 1 個は $-SO_2-$ であり、しかも n が 0 である場合は R_1 は SO_2 であることを条件とし: Ar は炭素原子 6 ~ 24 個のアリーレン、好ましくはフエニレン又はピフエニレンであり: a 及び n は 0 ~ 4 である) を有する。

好ましいボリ（アリールスルホン）には下記く
り返し単位：



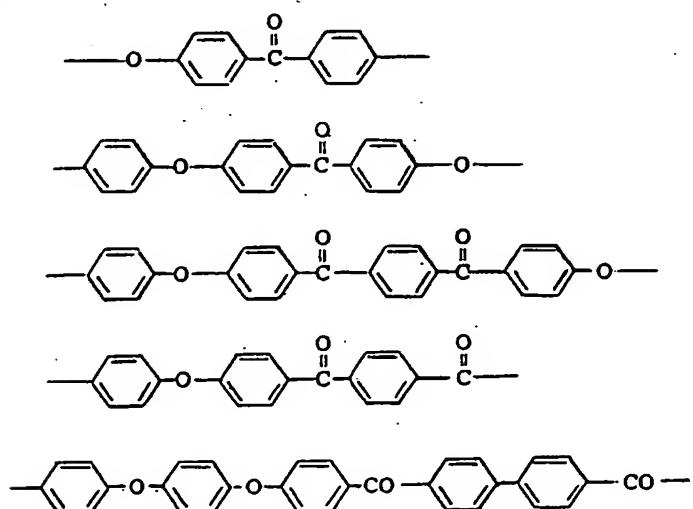
を有するものが包含される。

ポリ(アリールエーテルスルホン)は米国特許第3,634,355号、第4,008,203号、第4,108,837号及び第4,175,175号各明細書に記載されているもののような当業界に周知の方法によつて製造される。



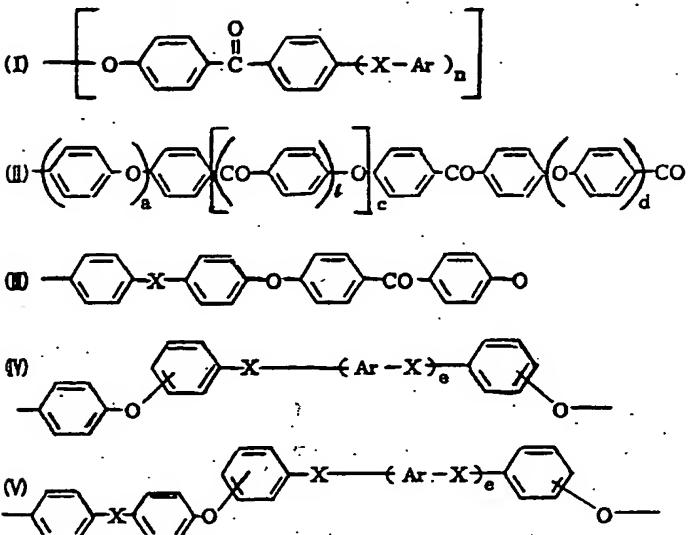
レンまたはナフチレンから選択された二価の芳香族基であり、Xは独立的にO、 $\text{C}=\text{O}$ または直接結合であり、そしてnは0~3の整数であり、b、c、dおよびeは0~1であり、そしてaは1~4の整数であり、好ましくはdはbが1のときは0である。)

好ましいポリ(アリールケトン)としては、下記式のくり返し単位を有するものがある。

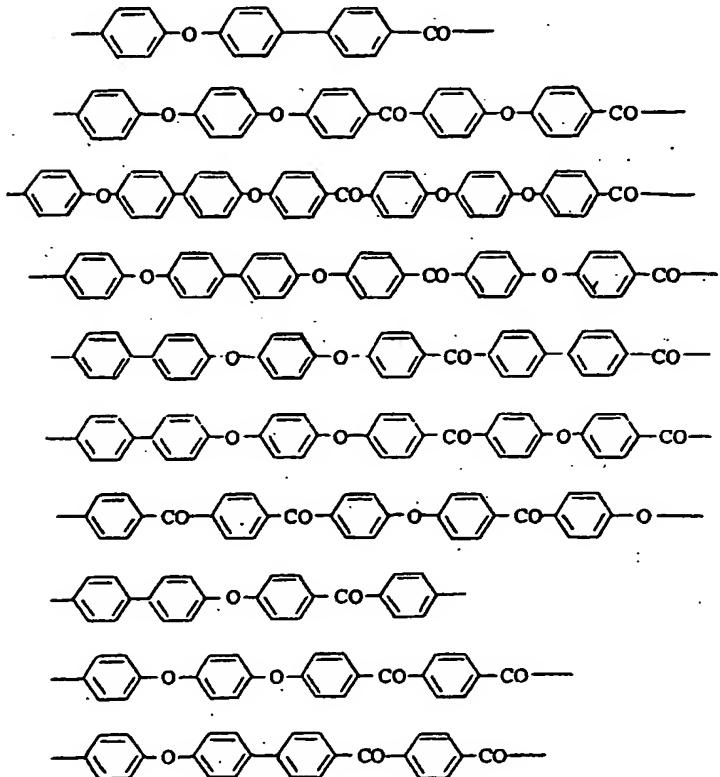


ポリ(アリールエーテルケトン)

ここで使用するのに適した結晶性ポリ(アリールエーテルケトン)は一般的に下記式のうちの1種またはそれ以上のくり返し単位を含有するものと特徴づけることができる。



(上記式中、Arは独立的にフェニレン、ビフェニ



これらのポリ(アリールケトン)は当業界で周知の方法によつて製造される。このような一方では少なくとも1種のビスフェノールと、少なくとも1種のジハロベンゾイド化合物または少なくとも1種のハロフェノール化合物との実質的に等モルの混合物を加熱することとなる。このような方法における好ましいビスフェノールとしては、

ヒドロキノン、

4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、

4,4'-ジヒドロキシビフェノール、および

4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル

が挙げられる。

好ましいジハロおよびジハロベンゾイド化合物としては、

4-(4-クロロベンゾイル)フェノール、

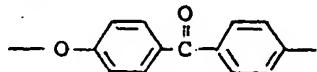
4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、

4,4'-ジクロロベンゾフェノン、

4-クロロ-4'-フルオロベンゾフェノン、

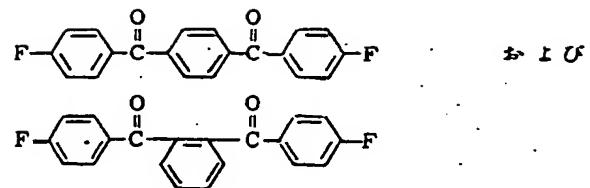
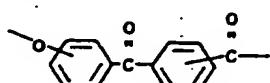
第2アルカリ金属の塩はナトリウムのグラム原子あたり0.001~0.2グラム原子のより高い原子番号のアルカリ金属が存在する程度であり、炭酸または重炭酸アルカリ金属の全量は存在する各フェノール基ごとに少なくとも1個のアルカリ金属が存在する程度である)とともに加熱し、その後、アルカリ金属ハライドからポリマーを分離することとなる。

また、式：



のくり返し単位を有するものなどのポリ(アリールケトン)は例えば米国特許第3,953,400号に記載のようないフッ化水素-三フッ化ホウ素触媒を利用してフリーデル・クラフト反応によつて製造し得る。

さらに下記式：



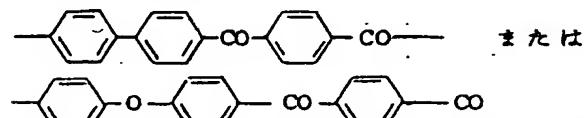
が挙げられる。

これらのポリ(アリールケトン)は例えば米国特許第4,176,222号に記載の如き方法によつて製造し得る。この方法は、100℃~400℃の温度範囲で、(1)(a)少なくとも1種のビスフェノールと、(b)少なくとも1種のジハロベンゼノイド化合物との実質的に等モルの混合物、あるいは(1)少なくとも1種のハロフェノール(ジハロベンゼノイド化合物またはハロフェノールにおいて、ハロゲン原子はこれらの原子に対してオルトまたはパラ位にある-CO-基によつて活性化されている)を、炭酸または重炭酸ナトリウムと炭酸または重炭酸第2アルカリ金属との混合物(上記炭酸または重炭酸第2アルカリ金属のアルカリ金属はナトリウムよりも高い原子番号を有し、上記炭酸または重炭酸

のポリ(アリールケトン)は例えば米国特許第3,441,538号；第3,442,857号及び第3,516,966号に記載のようないフッ化ホウ素-フッ化水素触媒を使用してフリーデル・クラフト反応によつて製造し得る。

これらのポリケトンは米国防産公報第T-103,703号および米国特許第4,396,755号に記載の方法によつても製造し得る。この方法では、(a)芳香族モノカルボン酸、(b)少なくとも1種の芳香族ジカルボン酸混合物および(c)(a)と(b)との組合せなどの反応物をフルオロアルカンスルホン酸、特にトリフルオロメタンスルホン酸の存在下で反応させる。

さらに、下記式：



のポリ(アリールエーテルケトン)は例えば米国特許第4,398,020号に記載の如き方法によつても製造し得る。このような方法では、

(a) (I)式 $YOC - Ar - COY$

(上記式中、 $-Ar-$ は二価の芳香族基であり、 Y はハロゲンであり、そして COY は芳香族核と結合したアシルハライド基である)
の少なくとも1種の芳香族ジアシルハライド(これは下記(I)の少なくとも1種の芳香族化合物と重合可能である)と、

(II)式 $H - Ar' - H$

(上記式中、 $-Ar'$ は二価の芳香族であり、そして H は芳香核と結合した水素原子である。)
の少なくとも1種の芳香族化合物(この化合物は前記(I)のジアシルハライドの少なくとも1種と重合可能である)と、の実質的に等モル量の混合物、

(b) 式 $H - Ar'' - COY$

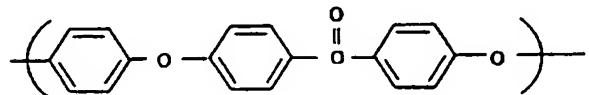
(上記式中、 $-Ar''$ は二価の芳香族基であり、そして H は芳香族と結合した水素原子であり、 Y はハロゲンであり、そして COY は芳香族と結合したアシルハライド基である。)
の少なくとも1種の芳香族モノアシルハライド(これは自己重合可能である)、および

実施例

下記の実施例により本発明の実施について特に説明するがそれらは本発明の範囲をなんら限定するものではない。

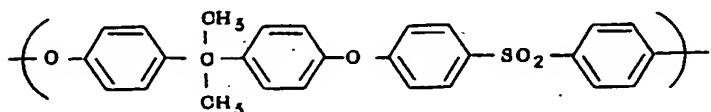
実施例において下記の記号が使用されるが、それらは下記の意味を有する。

ポリケトン I : 式 :



のくり返し単位を有し、かつ25℃における9.6%硫酸中(1重量%溶液)において測定して1.2 dL/g の換算粘度を有する重合体(インペリアルケミカル社製 PEEK)。

ポリスルホン I : 式 :



(c) (a)と(b)との組合せ、

などの反応物をフルオロアルカンスルホン酸の存在下で反応させる。

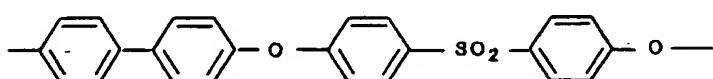
ここで使用する語「ポリ(アリールエーテルケトン)」とは、ホモポリマー、コポリマー、ターポリマー、グラフトポリマー等を含むことを意味している。例えば、コポリマー等を形成するためにくり返し単位(I)~(V)のいずれか1種またはそれ以上を組合せ得る。

ポリ(アリールエーテルケトン)は濃硫酸中25℃で測定した場合、少なくとも約0.4~約5.0 dL/g の換算粘度を有する。

勿論、本発明の混合物に他の添加剤を包含させることができるということは当業者に明らかである。これらの添加剤には、可塑剤、顔料、難燃剤、ガラス繊維のような補強剤、熱安定剤、紫外線安定剤、耐衝撃性改良剤などが包含される。

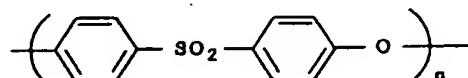
のくり返し単位を有し、かつ25℃におけるクロロホルム中(0.2 g/100 mL)において測定して4.9 dL/g の換算粘度を有する重合体。

ポリスルホン II : 式 :



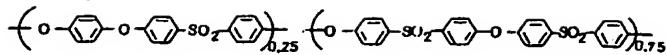
のくり返し単位を有し、かつ25℃におけるN-メチルピロリドン中(0.2 g/100 mL)において測定して0.59 dL/g の換算粘度を有する重合体。

ポリスルホン III : 式 :



のくり返し単位を有し、かつ25℃におけるN-メチル-ピロリドン中(0.2 g/100 mL)において測定して0.48 dL/g の換算粘度を有する重合体。

ポリスルホン IV : 下記式 :



のくり返し単位を有し、かつ25℃におけるN-メチル-ピロリドン中(0.2g/100ml)において測定して0.61dL/gの換算粘度を有する高分子。

実験例1~4

表Iに示す量のポリケトン【とポリスルホン】とを一軸スクリュー1インチ押出機中において、かつ360~380℃において混合した。得られた押出物をペレット化し、ニューバリー・スクリュー射出成形機を使用して370~390℃において試験片に射出成形した。該試料をASTM D-638にしたがつて引張モジュラス、引張強さ及び破断点伸びを、ASTM D-256にしたがつてノンチ付アイソント衝撃強さを、ASTM D-1822Kにしたがつて引張衝撃強さを、ASTM D-6448Kにしたがつて加熱ひずみ温度を、そしてASTM D-790にしたがつて曲げモジュラ

ス及び曲げ強さを試験した。

圧縮成形試料から剪断した厚さ20ミル、巾、1/8インチのストリップについて耐環境応力破壊性を測定した。重りを載せたレバーアームにより試料に予め設定した引張応力水準にまで応力を加えた。綿棒を試験片の中央に取りつけ、試験すべき環境により飽和させた。該飽和された綿棒のまわりにアルミニウム箔を置いて環境の蒸発ならびに蒸発冷却を防止した。破壊までの時間を測定し、もし特定時間間隔内に試料が破壊しなかつた場合には試料のひび割れ及び脆化について検査した。機械的性質の結果及び環境応力破壊の結果を表Iに示す。

試験	1				対照
	1 40%ガリスパン 20%ガリケン	2 60%ガリスパン 40%ガリケン	3 40%ガリスパン 60%ガリケン	4 20%ガリスパン 80%ガリケン	
引張強さ (psi)	381,000	405,000	435,000	477,000	370,000
伸び %	133	125	120	97	100
ノンチ付アイソント衝撃強さ (フット・ポンド/インチ)	1.4	1.5	1.3	1.5	1.3
引張衝撃強さ (フット・ポンド/インチ)	171	157	165	135	180
曲げモジュラス (psi)	404,000	425,000	440,000	477,000	380,000
曲げ強度 (5%GPTA) psi	15900	16800	17500	18600	15400
熱膨張係数 264psi, 1/8インチ/℃	161	157	153	146	168
環境までの時間					
耐環境応力破壊性	アセトン 500	14歩 R	2時間 NONB	1歩 R	
	エチルアセテート 500	0.52時間 R	1歩 R		
	トルエン 1000	1.2歩 R	0.35時間 R	1歩 R	
	2000	4.4歩 R	1.49時間 R	2歩 R	
	1000	0.22歩 R	0.26時間 R		
	2000				
	トリクロロエチレン 500				
	1000				
	2000				

実施例 5 ~ 8

表Ⅱに示す種類及び量のポリスルホン及びポリケトンの混合物を実施例1~4に記載の手順により混合した。次いで該混合物を実施例1~4に記載のようにして試験機に射出成形した。

曲げ棒(flexural bar)(成形長さ=5.000インチ)の成形収縮をキャリパスで測定して約0.001インチであつた。これらの試料にはポリケトンならびにそれとポリスルホンI, II、及びIIIとの混合物が含まれる。同一の曲げ棒を165℃における空気循環炉に2時間入れ、室温に冷却後に該曲げ棒の長さを測定した。結果を表Ⅱに示す。

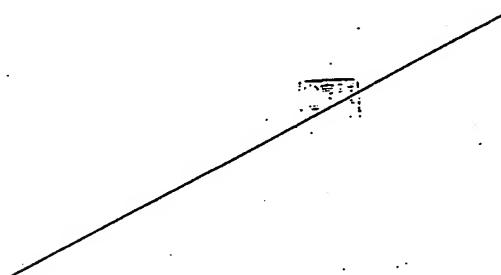


表 II

成形収縮データ

例 組成	対照 ポリケトン	5 20%ポリスルホンI 80%ポリケトン	6 60%ポリスルホンI 40%ポリケトン	7 50%ポリスルホンII 50%ポリケトン	8 50%ポリスルホンIII 50%ポリケトン	対照 ポリスルホンI
成形時の曲げ棒 の長さ(インチ)*	4.976	4.980	4.987	4.980	4.983	4.980
165℃において 2時間アニール したもの	4.935	4.944	4.973	4.966	4.970	4.974
成形収縮(%) (成形時)	0.48%	0.40%	0.26%	0.40%	0.34%	0.40%
成形収縮(%) (165℃において 2時間アニール後)	1.3%	1.1%	0.54%	0.68%	0.60%	0.52%

*金型キャビティの長さ=5.000インチ

実験例 9 ~ 12

マドックス (Maddox) ミキシングヘッドを備えた 1 インチ (L/D = 2.4) 押出機中においてポリケトン、ポリスルホン N 及びガラス繊維 (米国ペンシルベニア州、ハンティントン市、オーエンス・コーニング社製 OOF 497B) を約 360 °C において混合した。表Ⅲに示される組成物を実験例 1 ~ 4 に記載の手順によつて製造し、ペレットに切断し、380 °C におけるニューパリー 1 1/4 オンス往復スクリュー射出成形機において ASTM 1/8 インチ引張機に成形した。成形部品を加熱たわみ温度 (264 psi, 1/8 インチ) : 23 °C, 100 °C, 150 °C 及び 200 °C における引張強さ、モジュラス及び破断点伸び % : ノット付アイソット衝撃強さ: 及び引張衝撃強さについて試験した。結果を表Ⅲに示す。表Ⅲからわかるように、これらの複合物は 200 °C 以上の温度に対して有用な、すぐれた機械的性質の分布を有する。更に複合物中のポリケトンにポリスルホン N を添加することにより、迅速なサイクル時間を維持しつつ、より高

温の成形温度を使用することができる。これにより改良された寸法安定性を有する部品が得られる。

表 Ⅲ
ポリケトン/ポリスルホン N/ガラス繊維複合物の性質

例 組成	対照	9	10	11	12	対照
ポリケトン (%)	-	4.8	4.55	5.85	2.45	8.0
ポリスルホン N (%)	8.0	3.2	2.45	3.15	4.55	-
ガラス繊維 (%)	2.0	2.0	3.0	1.0	3.0	2.0
HT (°C) (1/8", 264 psi)	213	212 ~ 217	210	200	211	>246 °C
引張強さ (psi)						
• 23 °C	15,200	19,000	18,900	14,900	17,000	20,000
• 100 °C	11,100	14,600	14,600	11,300	13,900	-
• 150 °C	8,750	8,700	8,400	6,000	8,900	-
• 200 °C	3,000	4,000	4,500	-	4,100	-
引張モジュラス (psi)						
• 23 °C	825	1,020	1,230	688	1,140	1,100
• 100 °C	700	890	456	423	614	-
• 150 °C	560	570	392	230	354	-
• 200 °C	210	130	233	133	205	-
ノット付アイソット (フート・ポンド/インチ) 1/8 インチ	1.1	1.3	1.2	1.0	1.1	1.4
引張衝撃 (フート・ポンド/平方インチ)	3.1	2.6	2.5	2.7	3.5	5.0

実施例1.3～1.5

表Nに示される種類及び量のポリケトンとポリスルホンとの混合物を実施例1～4に記載の手順により混合した。該混合物を4インチ×4インチ×0.020インチの金型キャビティに圧縮成形した。1/8インチのストリップを剪断し、インストロン試験機のグリップの間に取りつけた。種々の温度における1%割線モジュラスを測定した。これらの試料に対するデータを表Nに示す。ポリスルホンIは160℃及び170℃においてのみ、より高い剛性を与える。その他のポリ(アリールエーテルスルホン)は150°～200℃の温度範囲に対してポリケトンの剛性を有意に増大させる。

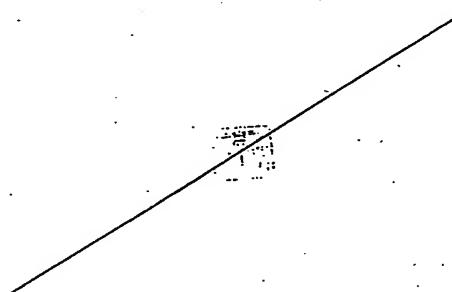


表 N

ポリ(アリールエーテルケトン)/ポリ(アリールエーテルスルホン)混合物
に対するモジュラス-温度データ

1% 割線モジュラス (psi)

例	対照	1.3			1.4			1.5		
		60%ポリケトン	40%ポリスルホンI		5.0%ポリケトン	50%ポリスルホンII		50%ポリケトン	50%ポリスルホンIII	
組成	ポリケトン									
温度										
140℃	275,000		245,000		250,000		255,000			
150℃	200,000		175,000		200,000		190,000			
160℃	1,220,000		130,000		135,000		145,000			
170℃	74,000		100,000		112,000		135,000			
180℃	57,000		28,000		98,000		125,000			
190℃	42,000		16,000		82,000		116,000			
200℃	36,000		11,500		54,000		102,000			

第1頁の続き

④Int.Cl.⁴
 // (C 08 L 71/00
 81/06)
 (C 08 L 81/06
 71/00)

識別記号 庁内整理番号

手 段 補 正 書

昭和60年12月10日

特許長官 宇賀道郎殿

事件の表示 昭和60年特許第212,785号

発明の名称 ポリ(アーバルエーテンケトン)ヒポリ(アーバルエーテルスルホン)ヒドレンジカル成形した物品

補正をする者 事件との関係 特許出願人
 名称 ユニオンガーバイド、コーポレーション

代 理 人

住所 東京都港区西新橋1丁目18番6号 皇室ビル
 氏名 井理士(6228) 高木六郎
 住所 東京都港区西新橋1丁目18番6号 皇室ビル
 氏名 井理士(6363) 高木文生

補正命令の日付 昭和 年 月 日

←発送日 昭和 年 月 日) 旨記載

補正の対象 明細書の特許請求の範囲及び発明の詳細な説明の各欄

60.12.10

補正の内容

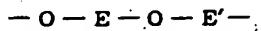
- 「特許請求の範囲」を別紙のとおり訂正します。
- 明細書第46頁第9行の式を次のとおり訂正します。

$$[(R_2)(Ar)_a - R_1 - \text{[Chemical Structure]} - (R_2 - Ar)_n]$$
- 同第55頁下から第7行の「H-Ar'-CO₂」を「H-Ar'-CO₂Y」と訂正します。

特許請求の範囲

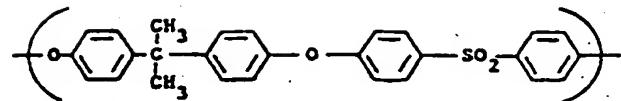
1. ポリ(アリールエーテルケトン)とポリ(アリールエーテルスルホン)とのブレンドから成形したことを特徴とする物品。

2. ポリ(アリールエーテルスルホン)が下記式:



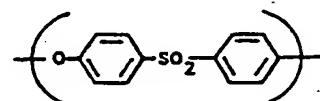
(式中、Eは二価フェノールの残基であり、そしてE'は原子価結合に対するオルト位及びパラ位の少なくとも1個所に不活性電子求引性基を有するベンゼノイド化合物の残基であり、前記残基の両方が芳香族炭素原子を介してエーテル酸素に原子価結合している)のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第1項記載の物品。

3. ポリ(アリールエーテルスルホン)が式:



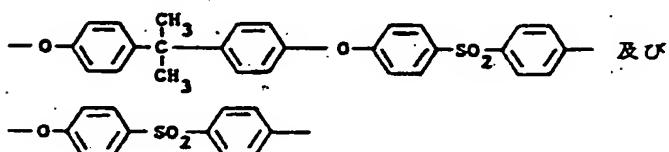
のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第2項の物品。

4. ポリ(アリールエーテルスルホン)が式:



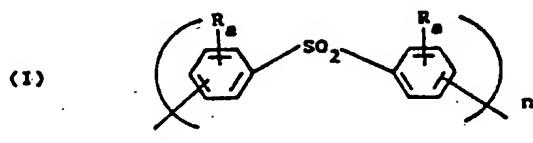
のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第2項記載の物品。

5. ポリ(アリールエーテルスルホン)が下記式:



の単位を有するものである特許請求の範囲第2項記載の物品。

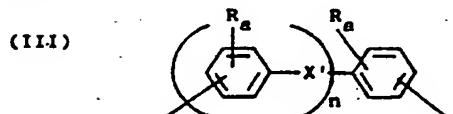
6. ポリ(アリールエーテルスルホン)が下記式:



及び



及び/又は



(式中、Rは独立的に水素、C₁～C₆アルキル又はC₄～C₆シクロアルキルであり、X'は独立的に

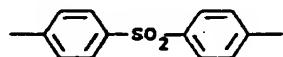


(式中R₁及びR₂は独立的に水素又はC₁～C₆アルキルである)又は



(式中、R₃及びR₄は独立的に水素又はC₁～C₆アルキルであり、そしてa₁は3～8の整数である)、-S-、-O-、又は-H-であり、a₁は0～4の整数であり、そしてnは独立的に1～3の整数である]の単位を有し、この場合単位(I)対単位(II)又は単位(I)対単位(III)又は単位(I)対単位(II)と(III)との和の各比が1よりも大きく、しかも各単位は-O-により互に結合しているものである特許請求の範囲第1項記載の物品。

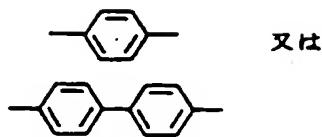
7. ポリ(アリールエーテルスルホン)において、単位(I)が式:



を有するものである特許請求の範囲第6項記載の物品。

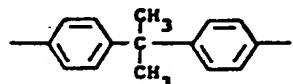
8. ポリ(アリールエーテルスルホン)において

て単位 (II) が式：



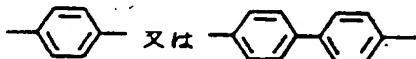
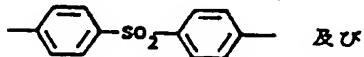
を有するものである特許請求の範囲第6項記載の物品。

9. ポリ(アリールエーテルスルホン)において、単位 (III) が式：



を有するものである特許請求の範囲第6項記載の物品。

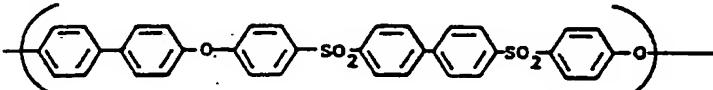
10. ポリ(アリールエーテルスルホン)が、式：



のくり返し単位を有し、前記単位が互に、又は
-O-結合により結合しているものである特許請

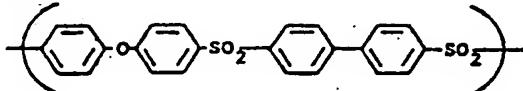
形物品。

13. ポリ(アリールエーテルスルホン)が、下記くり返し単位：



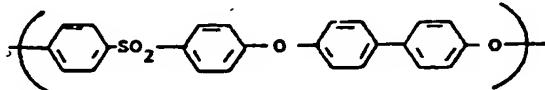
を有するものである特許請求の範囲第1項記載の成形物品。

14. ポリ(アリールエーテルスルホン)が、下記くり返し単位：



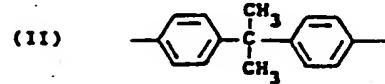
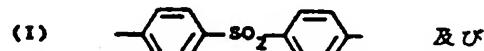
を有するものである特許請求の範囲第1項記載の成形物品。

15. ポリ(アリールエーテルスルホン)が、下記くり返し単位：



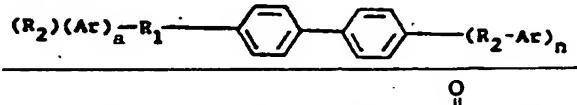
求の範囲第6項記載の物品。

11. ポリ(アリールエーテルスルホン)が、式：



のくり返し単位を有するものである特許請求の範囲第6項記載の物品。

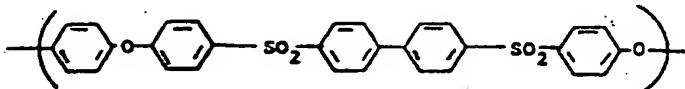
12. ポリ(アリールエーテルスルホン)が、
くり返し単位：



(式中、 R_1 及び R_2 は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 C 、 S であり、
ただし R_1 及び R_2 の少なくとも 1 個は $-SO_2-$ であ
り、しかも n が 0 の場合は R_1 は SO_2 であることを
条件とし、 Ar は炭素原子 6~24 個のアリーレン
基であつて、好ましくはフェニレン又はビフェニ
レンであり、そして a 及び n は 0~4 である) を
有するものである特許請求の範囲第1項記載の成

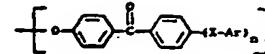
形物品。

16. ポリ(アリールエーテルスルホン)が、下記くり返し単位：



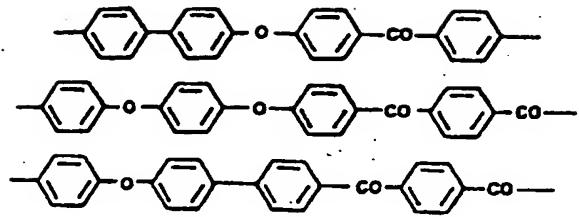
を有するものである特許請求の範囲第1項記載の成形物品。

17. ポリ(アリールエーテルケトン)が、下記式：



(式中、 Ar は独立的に、フェニレン、ビフェニ
レン又はナフチレンから選択する二価芳香族基であ
り、 X は独立的に O 、 C 、又は直接結合であり、そ
して n は 0~3 の整数である) のくり返し単位を
有するものである特許請求の範囲第1項記載の成
形物品。

18. ポリ(アリールエーテルケトン)が、下記式：



の 1 種又はそれ以上から選択するくり返し単位を
有するものである特許請求の範囲第 1 項記載の成
形物品。